



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2013/91

(51) Int.Cl.⁶ : **H01M 10/54**
H01M 4/20, 4/57

(22) Anmeldetag: 9.10.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1996

(45) Ausgabetag: 25. 4.1997

(56) Entgegenhaltungen:

DE 428365C FR 907590A

(73) Patentinhaber:

AKKUMULATOR ES SZARAZELEMGYAR
H-1138 BUDAPEST (HU).

(72) Erfinder:

KERI JOZSEF DR.
BUDAPEST (HU).

(54) VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG DER AKTIVMASSE VON VERBRAUCHTEN ODER SCHADHAFTEN AKKUMULATORPLATTEN ZU AKTIVMASSE

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung der Aktivmasse von verbrauchten oder schadhafte Akkumulatorplatten zu Aktivmasse, bei dem die aus den positiven und den negativen Platten abgetrennte Abfallaktivmasse nach der Entfernung der Säure und Waschen mit ausschließlich Wasser getrennt im lufttrockenen Zustand gelagert und dann wärmebehandelt wird. Für das Verfahren ist kennzeichnend, daß man die lufttrockene positive oder negative Abfallaktivmasse oder deren Gemisch
a) bei 500-700°C 8-60 Minuten lang wärmebehandelt, dann entweder in bekannter Weise mahlt oder in einer Menge von maximal 80% des dort vorhandenen Bleis in die Bleipulvermühle dosiert, wobei in beiden Fällen bis auf eine mittlere Teilchengröße von unter 60 µm gemahlen wird, oder
b) in bekannter Weise auf eine durchschnittliche Teilchengröße von unter 60 µm mahlt und dann bei 500-700 °C 8-60 Minuten lang wärmebehandelt und aus dem auf diese Weise hergestellten Material im Falle positiver oder negativer Abfallaktivmasse positive beziehungsweise negative Aktivmasse, im Falle eines Gemisches aus positiver und negativer Abfallaktivmasse negative Aktivmasse erhält.

AT 402 354 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung der Aktivmasse von verbrauchten oder schadhafte Akkumulatorplatten zu Aktivmasse, bei dem die aus den positiven und den negativen Platten abgetrennte Abfallaktivmasse nach der Entfernung der Säure und Waschen mit Wasser getrennt gelagert und dann wärmebehandelt wird.

5 Zur Ausarbeitung der Erfindung führte im wesentlichen eine ausführliche Beobachtung und Untersuchung der bekannten Arbeitsgänge bei der Aktivmasseherstellung, deshalb soll die herkömmliche Herstellungstechnologie kurz beschrieben werden.

Der Ausgangsstoff der Aktivmasseherstellung ist Bleipulver, das durch Mahlen von Blei - zum Beispiel in der in der Industrie allgemein bekannten Bartonmühle - hergestellt wird. Das Bleipulver besteht
10 hauptsächlich aus Blei, enthält jedoch, abhängig von den Umständen des Mahlens, auch in unterschiedlichen Mengen Bleioxyd.

Dieses Pulver wird, je nachdem, ob positive oder negative Aktivmasse hergestellt werden soll, einer schwefelsauer/phosphorsauren Behandlung unterzogen, beziehungsweise mit Zusätzen, zum Beispiel Schwefelsäure, Bariumsulfat, Ruß usw., vermischt. Die auf diese Weise erhaltene rohe Aktivmasse wird auf
15 einer Streichmaschine in gitterförmige Elektroden gestrichen. Die in den derart entstandenen Platten befindliche Masse wird dann weiteren technologischen Schritten, wie Vortrocknung, Reifung usw. unterzogen. Schließlich werden die Platten in Behältern angeordnet, eventuell den Polaritäten entsprechend verbunden, die Behälter werden mit Säure gefüllt und dann verschlossen.

Bei der Herstellung entsteht eine gewisse Menge an Ausschuß (Akkumulatoren), auch nutzen sich die
20 Akkumulatoren durch den Betrieb ab, sie werden schadhaft und gelangen früher oder später auf Müll- und Abfallsammelstellen.

Daher hat es seit langem nicht an Bestrebungen gefehlt, die nicht mehr nutzbaren Akkumulatoren, vor allem ihren teuersten Teil, die giftigen Bleiplatten und deren Masse, wieder aufzuarbeiten, möglichst in
25 einer Weise, die es gestattet, sie wieder in die laufende Produktion zurückzuführen. Am bekanntesten sind die Einschmelzverfahren, bei denen der Akkumulator mechanisch zerlegt, dann gewaschen und die Bleilegierung des Plattengitters eingeschmolzen und erneut zu Gittern vergossen wird.

Auch für die Aufarbeitung der in den Abfallplatten enthaltenen negativen Aktivmasse sind mehrere Verfahren bekannt. Gemäß US-P 4 009 833 zum Beispiel wird die abgetrennte Aktivmasse zur erneuten Verwendung in den Aktivmassemischer gegeben. Das ist wirtschaftlicher als eine auf nassem chemischem
30 Wege in mehreren Arbeitsgängen erfolgende Auftrennung der Aktivmasse in ihre Bestandteile, jedoch ist dieses Verfahren nur zur Aufarbeitung von negativer Abfallmasse geeignet.

Die gemeinsamen Nachteile der bisher bekannten Verfahren sind der hohe Energie- und Wasserbedarf, der geringe Wirkungsgrad und die Gefahren für Gesundheit und Umwelt.

Auch bei der Herstellung, innerhalb der Fabrik entsteht Abfall, zum Beispiel beim Aufstreichen der
35 Aktivmasse auf das Gitter, beim Trocknen und Formen der Platten usw. Zur Aufarbeitung derartigen Aktivmasseabfalls ist in HU-P 201 179 ein Verfahren beschrieben.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß dieses Ziel erreicht werden kann, wenn man die aus in den Müll geworfenen, schadhafte, nach erschöpfendem Gebrauch nicht mehr betriebsfähigen Akkumulatoren abgetrennte, säurefrei gewaschene negative und positive Abfallaktivmasse nach entsprechendem
40 Mahlen und einer speziellen Wärmebehandlung in Akkumulatoren einbaut, weil die auf diese Weise hergestellten Akkumulatoren die gleiche Qualität aufweisen wie die mit aus neuen Rohstoffen hergestellte Masse enthaltenden Akkumulatoren.

Die Erfindung beruht weiterhin auf der Erkenntnis, daß auch ein aus positiver und negativer Aktivmasse bestehendes Abfallgemisch aufgearbeitet werden kann; aus einem derartigen Gemisch kann negative
45 Aktivmasse befriedigender Qualität hergestellt werden. Diese Erkenntnis ist überraschend, weil bisher das fachliche Vorurteil bestand, daß bei der Aufarbeitung von während der Produktion als Abfall angefallener Aktivmasse nur aus der getrennt gelagerten und verarbeiteten negativen Aktivmasse negative Aktivmasse geeigneter Qualität erhalten werden könne (s. HU-P 201 179).

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Aufarbeitung der Aktivmasse von verbrauchten oder schadhafte Akkumulatorplatten zu Aktivmasse, bei dem die aus den positiven und den negativen
50 Platten abgetrennte Abfallaktivmasse nach der Entfernung der Säure und Waschen mit Wasser getrennt im lufttrockenen Zustand gelagert und dann wärmebehandelt wird. Für das Verfahren ist kennzeichnend, daß man die lufttrockene positive oder negative Abfallaktivmasse oder deren Gemisch

a) bei 500-700 °C, vorzugsweise 650-680 °C, besonders bevorzugt bei 660-675 °C, 8-60 Minuten lang
55 wärmebehandelt, dann entweder mahlt oder in einer Menge von maximal 80% des dort vorhandenen Bleis in die Bleipulvermühle dosiert, wobei in beiden Fällen bis auf eine mittlere Teilchengröße von unter 60 µm gemahlen wird, oder

AT 402 354 B

b) auf eine durchschnittliche Teilchengröße von unter 60 µm mahlt und dann bei 500-700 °C, vorzugsweise 650-680 °C, besonders bevorzugt bei 660-675 °C 8-60 Minuten lang wärmebehandelt und aus dem auf diese Weise hergestellten Material im Falle positiver oder negativer Abfallaktivmasse positive beziehungsweise negative Aktivmasse, im Falle eines Gemisches aus positiver und negativer Abfallaktivmasse negative Aktivmasse erhält.

Die Erfindung hat folgende Hauptvorteile:

a) Sie ermöglicht die völlige Wiederaufarbeitung von aus Abfallsammelstellen stammenden Akkumulatorwracks, denn nach dem mechanischen Zerlegen des Akkumulators, der Entfernung der Säure und dem Auswaschen kann die Masse der Platten in ihrer Gesamtmenge in die Akkumulatorherstellung zurückgeführt werden, und da die Platten und die Massen die teuersten Teile des Akkumulators sind, ist das Verfahren sehr wirtschaftlich.

b) Das Material der Abfallplatten wird nicht in anderen Industriezweigen, sondern in der Akkumulatorherstellung wiederverwendet, dadurch wird weniger Blei gebraucht, und auch das verbessert die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

c) Die durch das Lagern des sehr umweltschädlichen Bleis und seiner Verbindungen verursachte Verschmutzung wird verringert beziehungsweise beseitigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der folgenden Beispiele erläutert, ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

20 Beispiel 1:

Aus einer Spezialmüllsammelstelle stammende lufttrockene positive Aktivmasse wird in einer geschlossenen Vorrichtung bei 670-680 °C 45 Minuten lang wärmebehandelt und dann in die Bleipulvermühle dosiert, wobei die zugesetzte Aktivmasse 25 Masse% des in die Bleipulvermühle dosierten Bleis ausmacht. Das gesamte aus der Mühle kommende Material muß durch ein Sieb der Maschenweite von 60 Mikron hindurchfallen. Das Pulver wird mit 10-13 Masse% ionenfreiem Wasser 10 Minuten lang vermischt, dann unter ständigem Rühren mit 10 Masse% Schwefelsäure der Dichte von 1,3 kg/dm³ und anschließend mit 2 Masse% Phosphorsäure versetzt, und das Rühren wird noch 3 Minuten lang fortgesetzt. Die Masse wird dem Mischer entnommen, und die nach dem Abkühlen erhaltene positive Aktivmasse wird auf einer Streichmaschine in der üblichen Weise in Bleigitter gestrichen. An das Streichen schliessen sich die üblichen bekannten Arbeitsgänge (Reifen, Trocknen usw.) an.

Beispiel 2

35 Die negative Abfallmasse wird in einer Bartonmühle gemahlen und dann bei 675-680 °C 40 Minuten lang wärmebehandelt. Die wärmebehandelte Masse wird in einer Menge von auf das dort vorhandene Blei bezogen 75 Masse% in die Bleipulvermühle dosiert. Die Weiterverarbeitung erfolgt gemäß Beispiel 1.

Beispiel 3

40 Auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise wird eine Abfallaktivmasse aufgearbeitet, die ein Gemisch aus negativer und positiver Abfallaktivmasse im Verhältnis von annähernd 4:1 darstellt. Auf diese Weise wird negative Masse hergestellt.

45 In der folgenden Tabelle sind Durchschnittswerte von Messungen zusammengestellt, die an Akkumulatoren vorgenommen wurden, die teils mit der gemäß den Beispielen hergestellten Masse, teils mit auf herkömmliche Weise erzeugter Aktivmasse hergestellt wurden.

Die in der Tabelle angegebenen Kapazitätswerte wurden nach IEC 95-1 (1988), die Überladungsbeständigkeit nach MSZ 591-1977 und das Kaltstartverhalten nach IEC 95-1 (1988) gemessen.

50

55

AT 402 354 B

Untersuchungsergebnisse von mit der erfindungsgemäß hergestellten beziehungsweise mit auf herkömmliche Weise gefertigter Aktivmasse hergestellten Akkumulatoren

5

Nr. der Zelle	1	2	3
Menge der Aktivmasse (g/Ah)	7,6	7,7	7,6
Kapazität, Ah	97,8	97,9	97,8
Überladungsbeständigkeit, min (nach 4 Zyklen)		7'50"	7'54"
Kaltstart, min		1'41"	1'40"
Zelle 1: mit Platten gemäß Beispiel 1 und 3			
Zelle 2: mit Platten gemäß Beispiel 2 und 3			
Zelle 3: herkömmlich			

10

15

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß zwischen den Akkumulatoren, die mit der erfindungsgemäß hergestellten Masse gefertigt wurden, und denen, die auf herkömmliche Weise hergestellte Masse enthalten, in den Parametern kein wesentlicher Unterschied besteht, d.h. erfindungsgemäß kann aus Aktivmasseabfall, der nicht in der Herstellung angefallen ist, vollwertige Aktivmasse hergestellt werden.

20

Beispiel 4

Man geht, wie im Beispiel 1 beschrieben, vor, mit dem Unterschied daß die Wärmebehandlung der positiven Abfallmasse bei einer Temperatur von 510-520 °C durchgeführt wird.

25

Die Eigenschaften der derart erhaltenen positiven Aktivmasse sind praktisch mit denjenigen der nach Beispiel 3 erhaltenen Masse identisch.

Patentansprüche

30

1. Verfahren zur Aufarbeitung der Aktivmasse von verbrauchten oder schadhaften Akkumulatorplatten zu Aktivmasse, bei dem die aus den positiven und den negativen Platten abgetrennte Abfallaktivmasse nach der Entfernung der Säure und Waschen mit ausschließlich Wasser getrennt im lufttrockenen Zustand gelagert und dann wärmebehandelt wird. Für das Verfahren ist kennzeichnend, daß man die lufttrockene positive oder negative Abfallaktivmasse oder deren Gemisch

35

- a) bei 500-700 °C 8-60 Minuten lang wärmebehandelt, dann entweder in bekannter Weise mahlt oder in einer Menge von maximal 80% des dort vorhandenen Bleis in die Bleipulvermühle dosiert, wobei in beiden Fällen bis auf eine mittlere Teilchengröße von unter 60 µm gemahlen wird, oder
- b) in bekannter Weise auf eine durchschnittliche Teilchengröße von unter 60 µm mahlt und dann bei 500-700 °C 8-60 Minuten lang wärmebehandelt und aus dem auf diese Weise hergestellten Material im Falle positiver oder negativer Abfallaktivmasse, positive beziehungsweise negative Aktivmasse, im Falle eines Gemisches aus positiver und negativer Abfallaktivmasse, negative Aktivmasse erhält.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Wärmebehandlung bei 650-680 °C vornimmt.

45

50

55